Ueber die

Elektrosynthese

aliphatischer und aromatischer Ketoverbindungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doctor Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Christian Mayr

aus Nürnberg.

Referent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 1903.

Fürth 1904.

Albrecht Schröder's Buchdruckerei.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule München auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer ausgeführt, dem ich für seine wertvollen Ratschläge herzlichst danke.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Ueber die

Elektrosynthese

aliphatischer und aromatischer

Ketoverbindungen.

Theoretische Einleitung.

Von den überaus zahlreichen Methoden der organischen Chemie, welche den Aufbau der Kohlenwasserstoff-Verbindungen betreffen, gehören nur einige wenige dem Gebiete der Elektrochemie an.

Die erste und wichtigste ist die von Kolbe[1]) zuerst vor einem halben Jahrhundert durchgeführte Zersetzung der fettsauren Salze durch den elektrischen Strom, durch welche er zur Synthese von Grenzkohlenwasserstoffen gelangte.

Die dabei stattfindende Reaktion, zu der Brazier und Goßleth[2]), sowie Würtz[3]) weitere Beispiele lieferten, besteht darin, daß der Säurerest nach der Entladung an der Anode Kohlensäure abspaltet und die verbleibenden Radikale, die sogenannten elektrolytischen Reste, sich verbinden. Dieser typische Verlauf gilt auch für die späterhin gefundenen elektrosynthetischen Reaktionen.

Seit dieser Entdeckung war man bestrebt, den elektrischen Strom zu Synthesen in der organischen Chemie nutzbar zu machen; doch erreichte man nur bei der Elektrolyse fettsaurer Salze und Gemische solcher die gewünschten Endprodukte, während alle Versuche, Salze ungesättigter, halogenierter, hydroxylierter und aromatischer Säuren zu elektrolysieren, fehlschlugen.

Bei all diesen substituierten oder ungesättigten Säuren wirkte der an der Anode auftretende Sauerstoff zerstörend auf den elektrolytischen Rest ein, so daß Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und zumeist auch Aldehyde die Resultate der Elektrolyse bildeten. Die Oxydation konnte auch

[1]) Kolbe, Ann. 69, 279 (1849).
[2]) Brazier und Goßleth, Ann. 75, 265 (1850).
[3]) Würtz, Jahresb. f. Chemie 1855, 575.

nicht verhindert werden durch Hilfsmittel, welche einer synthetischen Reaktion bei gesättigten Karbonsäuren förderlich sind, wie konzentrierte Lösung, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte an der Anode[1]).

Erst im Jahre 1890 fanden Crum Brown und Walker[2]) eine neue elektrosynthetische Methode von großer Anwendungsfähigkeit. Dieselbe erweiterte in geschickter Weise eine von Guthrie[3]) gemachte Beobachtung, nach welcher eine Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist, d. h. keine elektrolytische Spaltung erfährt, und bestand in der Elektrolyse von Estersalzen zweibasischer Säuren, wodurch die Ester höherer zweibasischer Säuren erhalten wurden.

Eine außerordentlich fruchtbare Erweiterung dieser synthetischen Methode gelang v. Miller und Hofer[4]), indem sie Gemische von fettsauren Salzen mit Estersalzen von Dicarbonsäuren oder Salzen substituierter Monocarbonsäuren der Elektrolyse unterwarfen. Sie erzwangen dadurch in vielen Fällen die Entstehung synthetischer Produkte, indem die beiden verschiedenen, elektrolytisch abgeschiedenen Reste sich vereinigten, selbst dann, wenn das eine der beiden Salze für sich allein der synthetischen Reaktion nicht fähig war. Wichtig war nur, daß eines der letzteren leicht nach dem Kolbe'schen Schema reagiert; es konnte daher anstelle des fettsauren Salzes auch ein Estersalz mit einem anderen organischen Salz gemischt werden.

Bei diesen Untersuchungen fand Hofer[5]) eine neue Gruppe elektrosynthetisch reagierender Säuren, die Ketonsäuren, auf, und Otto Uhl unternahm die Untersuchung der Salze der Brenztraubensäure und Lävulinsäure sowohl

---

[1]) Vgl. hierüber v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 461 (1894).

[2]) Crum Brown u. Walker, Ann. 261, 107 (1890); 274, 41 (1893).

[3]) Guthrie, Ann. 99, 66 (1856).

[4]) v. Miller u. Hofer, Ber. 28, 2428 (1895).

[5]) Hofer, Ber. 33, 650 (1900).

für sich als auch in Gemischen mit fettsauren Salzen, wodurch die entsprechenden Ketone und Diketone erhalten wurden.

Dabei stellte sich die Tatsache heraus, daß die Brenztraubensäure als α-Ketonsäure nur in bescheidenem Maße synthetisch reagiert, während die Lävulinsäure, eine γ-Ketonsäure, sehr gute Ausbeuten an dem synthetischen Produkte ergab. Der Grund liegt darin, daß der Rest der Brenztraubensäure $CH_3 — CO —$ mit der Carbonylgruppe endigt, wodurch er zur Oxydation neigt und mit Hydroxylionen Essigsäure bildet, während bei der Lävulinsäure die an der Carbonylgruppe haftenden beiden Kohlenwasserstoffgruppen einen gewissen Schutz gegen Oxydation ausüben.

Es war nun interessant genug, zu erfahren, ob aromatische Ketonsäuren unter gleichen Bedingungen elektrolysiert, sich gleichfalls zur synthetischen Reaktion zwingen lassen und dabei Ketone liefern, oder ob sie das fast allgemeine Verhalten der aromatischen Säuren zeigen, einfach die Säure wieder zu regenerieren.

Diese Untersuchung wurde mir von Herrn Privatdozent Dr. Hofer übertragen, außerdem sollte ich zur Ergänzung der Arbeit von Uhl die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium in Mischung, einmal mit buttersaurem Kalium und das andere Mal mit Kaliumaethylsuccinat ausführen.

Von den aromatischen Säuren hatte ich die
Benzoylameisensäure $C_6H_5 — CO — COOH$,
Benzoylessigsäure $C_6H_5 — CO — CH_2 — COOH$ und
Benzoylpropionsäure $C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — COO — H$
in Aussicht genommen.

Während nun die α- und die γ-Ketonsäuren sehr beständige Verbindungen repräsentieren, sind die β-Ketonsäuren durch große Unbeständigkeit und leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet. Aus diesem Grunde war es mir leider nicht möglich, das elektrolytische Verhalten der

Benzoylessigsäure zu studieren, da mir die Herstellung einer genügend großen Menge derselben trotzt variierter Versuche in keiner Weise gelingen wollte. Bis zur Darstellung des Esters verliefen alle Operationen vortrefflich, bei dem Versuche aber, denselben durch Destillation im Vakuum zu reinigen, zersetzte er sich fast jedesmal, und aus der kleinen Menge des gewonnenen Esters konnte durch Verseifung nie das gewünschte Kaliumsalz erhalten werden.

So beschränkte ich mich darauf, das Verhalten der Benzoylameisensäure und der Benzoylpropionsäure zu untersuchen.

Ganz, wie erwartet, entstand bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Benzoylameisensäure, sowie der Benzoylpropionsäure am positiven Pol keine Spur der nach dem Schema der Kolbe'schen Synthese möglichen Diketone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = O \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 - C = O \end{array} \qquad \text{bez.} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

Die elektrolytische Reaktion bestand in beiden Fällen hauptsächlich in der Regeneration der freien Säuren, gleichzeitig trat bei der Benzoylameisensäure durch Oxydation des elektrolytischen Restes Benzoësäure in größerer Menge auf (ganz analog wie bei der Brenztraubensäure); auch die Benzoylpropionsäure erfährt eine Oxydation in geringem Maße, wobei Kohlenmonoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Die beiden Säuren verhalten sich in diesem Punkte also anders, wie ihre aliphatischen Analoga; sie sind für sich elektrolysiert nicht zur Synthese befähigt und stellen sich damit den anderen aromatischen Säuren an die Seite.

Wie in vielen Fällen lassen sich aber doch synthetische Produkte erhalten, wenn man die Salze der beiden Ketonsäuren mit essigsaurem Kalium vermischt, der Elektrolyse unterwirft.

In erster Linie tritt hier die v. Miller und Hofer'sche Reaktion ein; d. h. es vereinigen sich die elektrolytischen Reste der Ketonsäuren mit dem elektrolytischen Rest der Essigsäure.

Das im Falle der Benzoylpropionsäure zu erwartende Phenylpropylketon trat denn auch in ganz vorzüglicher Ausbeute auf.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 - CO\overline{O} \end{matrix} + 2\oplus^{1}) =$$

$$\underbrace{C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3}_{\text{Phenylpropylketon.}} + 2\,CO_2$$

Aber auch das, aus dem benzoylpropionsauren Kalium durch Vereinigung der elektrolytischen Reste der Benzoylpropionsäure mögliche Diketon war in geringer Menge entstanden. Es ist dies das ω, ω-Diphenyldiketohexan, welches nach folgender Reaktionsgleichung sich bildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \\ C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \end{matrix} + 2\oplus =$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 \end{matrix}}_{\omega, \omega\text{-Diphenyldiketohexan.}} + 2\,CO_2$$

Es zeigt sich also auch hier wieder die ausserordentlich synthesenbegünstigende Eigenschaft des essigsauren Kaliums, welche darin bestehen dürfte, daß einerseits die Wirkung des Wassers infolge der großen Dichtigkeit, mit der die Essigsäurereste an der Anode auftreten, vollkommen in den Hintergrund gedrängt wird und andererseits durch Abspaltung von Kohlendioxyd große Mengen des sehr reaktionsfähigen Methyls entstehen, wodurch die anderen elektrolytischen Reste sofort in beständige Körper übergeführt werden.

[1]) $\oplus$ bedeutet die zur Neutralisation eines einwertigen Anions nötige positive Elektrizitätsmenge.

Zu erwähnen ist, daß die Reaktion dann am besten verläuft, wenn auf „ein“ Molekül benzoylpropionsaures Kalium „vier“ Moleküle Kaliumacetat treffen; in diesem Falle bleibt nämlich der Elektrolyt neutral, während mit „drei“ Molekülen Acetat nach ganz kurzer Zeit eine auf die Synthese ungünstig einwirkende saure Reaktion eintritt, mit „fünf“ Molekülen essigsauren Kaliums dagegen wird der Elektrolyt während des Prozesses alkalisch.

Das synthetische „Phenylpropylketon“ bildet sich denn auch in bester Ausbeute bei Anwendung von vier Molekülen Kaliumacetat auf ein Molekül benzoylpropionsaures Kalium, und seine Menge schwankt in einem ziemlich weiten Spielraum, je nach dem Gehalt des Elektrolyten an essigsaurem Salz.

Bei der Elektrolyse von benzoylameisensaurem Kalium mit Kaliumacetat waren die Verhältnisse weniger gut als bei der Benzoylpropionsäure. Hier entstanden zwar auch die erwarteten synthetischen Körper Acetophenon und Benzil, aber ihre Menge war äußerst gering; der Hauptsache nach fiel, vollkommen analog wie bei der Brenztraubensäure, der sehr oxydable Rest $C_6H_5 - CO -$ der Benzoylameisensäure der Oxydation anheim und ging in Benzoësäure über.

Den Vorgang mögen folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CO\overline{O} \\ CH_3 - CO\overline{O} \end{matrix} + 2\oplus = \underbrace{C_6H_5 - CO - CH_3}_{\text{Acetophenon}} + 2\ CO_2$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CO\overline{O} \\ C_6H_5 - CO - CO\overline{O} \end{matrix} + 2\oplus = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 - C = O \\ | \\ C_6H_5 - C = O \end{matrix}}_{\text{Benzil}} + 2\ CO_2$$

III. $$C_6H_5 - CO - CO\overline{O} + O - \overline{H} + = 2\oplus$$
$$\underbrace{C_6H_5 - COOH}_{\text{Benzoësäure,}} + CO_2$$

Wegen der geringen Neigung der Benzoylameisensäure, mit Kaliumacetat elektrosynthetisch zu reagieren, wurden Versuche mit buttersaurem Kalium, das in viel geringerem Grade synthetisch reagiert als Kaliumacetat, nicht unternommen. Dagegen führte ich einige solche Versuche mit Lävulinsäure aus.

Was zuerst die Elektrolyse des lävulinsauren Kaliums mit buttersauem Kalium anbelangt, so ergab sich wie schon bemerkt, daß das buttersaure Kalium weniger befähigt ist, die v. Miller u. Hofer'sche Reaktion herbeizuführen als essigsaures Kalium, da es selbst eine weitergehende elektrolytische Zersetzung erfährt, indem es namentlich in sehr beträchtlichen Mengen ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Propylen) liefert; doch entsteht auch hier das erwartete Mentylpentylketon in genügender Menge nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \\ CH_3 - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \end{matrix} + 2\oplus =$$

$$\underbrace{CH_3 - CO - (CH_2)_4 - CH_3}_{\text{Methylpentylketon}} + 2\,CO_2$$

Durch Anwendung von „drei“ Molekülen buttersaures Kalium auf „ein“ Molekül lävulinsaures Kalium läßt sich die Bildung des 2,7 - Oktandions, das aus dem lävulinsauren Kalium allein entsteht, fast ganz zurückdrängen. Selbstverständlich trat auch eine geringe Oxydation des Restes der Lävulinsäure unter Bildung von Essigsäure und Kohlendioxyd ein.

Bei der Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium mit dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoaethylesters waren die Ergebnisse äusserst günstige.

Es entstand neben dem synthetisch erwarteten Acetylvaleriansäureester natürlich auch Adipinsäureester und zwar beide etwa im Verhältnis 1 : 2 der angewandten Salzmengen nach folgenden Gleichungen:

I. $$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \\ C_2H_5 - O - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \end{array} + 2\oplus =$$

$$\underbrace{CH_3 - CO - (CH_2)_4 - COOC_2H_5}_{\text{Acetylvaleriansäureaethylester.}} + 2\,CO_2$$

II. $$\begin{array}{l} C_2H_5 - O - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \\ C_2H_5 - O - CO - CH_2 - CH_2 - CO\overline{O} \end{array} + 2\oplus =$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} \qquad\quad O \\ \qquad\quad \| \\ CH_2 - C - O - C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - C - O - C_2H_5 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad O \end{array}}_{\text{Adipinsäurediaethylester.}} + 2\,CO_2$$

Die Bildung von 2,7-Oktandion war auch hier sehr unbedeutend und dasselbe gilt auch bezüglich der Oxydationswirkung der Hydroxyle auf den Rest der Lävulinsäure.

Ueber die Ausführung der Elektrolysen ist noch folgendes zu sagen:

Als Elektrolysator wurde der von Hofer[1]) konstruierte Apparat verwendet. Zwei Elektrodenräume aus Glas sind in Metallfassungen festgekittet und enthalten Zu- und Abflußöffnungen für die zu elektrolysierenden Flüssigkeiten, sowie auch ein Ableitungsrohr für die entwickelten Gase. Die beiden Teile werden vermittelst zweier Schrauben unter Zwischenlage von Gummiringen fest verbunden. Als poröse Scheidewand wurde Pergamentpapier verwendet.

Die Elektroden waren aus Platin gefertigt und zwar diente als Anode ein schneckenförmig gewundener Draht mit einer Oberfläche von 1 qcm zur Erreichung möglichst

[1]) Hofer, Ber. 27, 465 (1894).

hoher Stromdichten; die Kathode bestand aus einem kleinen Platinblech.

Als negativer Elektrolyt diente eine Kaliumkarbonatlösung von der Konzentration 1 : 1, durch welche beständig ein Strom von Kohlendioxyd (entwickelt aus Schwefelsäure und Kaliumkarbonatlösung in einem Thiele'schen Apparat) geleitet wurde, um das im Verlauf der Elektrolyse sich bildende Kaliumhydroxyd sofort wieder in Karbonat umzuwandeln.

An den positiven Pol wurden die jeweils zu untersuchenden Lösungen gebracht. Die Flüssigkeit selbst wurde nicht zirkulieren lassen, Konzentrationsänderungen derselben, welche im Laufe der Elektrolyse eintraten, behob ich durch Einblasen von Luft.

Da aus der Zusammensetzung des bei der Elektrolyse entstehenden Gasgemisches ein wichtiger Schluß auf die Vorgänge im Elektrolyten gezogen werden kann, so wurde dieses von Zeit zu Zeit der Analyse unterworfen. Dazu fanden die Hempel'schen Apparate Anwendung. Bei der Gasanalyse wurde zuerst Kohlendioxyd mit konzentrierter Kalilauge entfernt, dann die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure weggenommen, Sauerstoff wurde von alkalischer Pyrogallollösung und Kohlenmonoxyd darnach als letztes durch salzsaure Kuprochloridlösung absorbiert. Der Gasrest wurde für gewöhnlich nicht weiter analysiert.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzoylameisensäure.

Die Herstellung der zur Untersuchung benötigten Benzoylameisensäure geschah nach Claisen[1]) durch Verseifung von Benzoylcyanid mit rauchender Salzsäure im Druckgefäß.

Das Benzoylcyanid, das selbst kein Handelsprodukt ist wurde nach Angaben von Liebig und Wöhler[2]) hergestellt durch Destillation äquimolekularer Mengen salzsäurefreien Benzoylchlorids mit trockenem Merkuricyanid.

Anfänglich verlief die Destillation während der ersten Versuche weniger gut, einmal schon deswegen, weil das Benzoylchlorid äußerst schwer völlig salzsäurefrei zu erhalten war, infolgedessen gleich bei Beginn des Prozesses ziemlich beträchtliche Mengen Blausäure sich entwickelten, hauptsächlich aber, weil der Kolbeninhalt bald nach Eintritt der Reaktion verharzte.

Diese letzte Erscheinung war offenbar verursacht durch zu langsame Temperatursteigerung; denn als ich späterhin das verwendete Oelbad durch ein Luftbad ersetzte und das Gemisch rapid auf 207°, den Siedepunkt des Benzoylcyanids erhitzte, erhielt ich es fast ohne Vorlauf in vortrefflicher Ausbeute.

Die mitgerissenen Queksilbersalze wurden darauf durch wiederholtes Waschen mit warmem Wasser entfernt, und zwar wurde dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis das Wasser durch eingeleitete Schwefelwasserstoffblasen nicht mehr gebräunt wurde. Schließlich erstarrte das Oel

1) Claisen, Ber. 10, 430, 845, 479.
2) Liebig und Wöhler, Ann. 3, 267.

zu nadelförmigen Krystallen, die abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet, das reine Benzoylcyanid mit einem Schmelzpunkt von 32° vorstellten.

Die Verseifung dieses Cyanides geschah mit dem 2,5fachen Volum rauchender Salzsäure und wurde in einer Selterswasserflasche bei Zimmertemperatur vorgenommen. Nach 14 Tagen war die Reaktion beendet. Die gebildete Benzoylameisensäure hatte sich als dickes Oel am Boden des Gefäßes abgeschieden, während das nebenbei entstandene Ammoniumchlorid als Krystallbrei in der überstehenden Flüssigkeit suspendiert war. Zur vollständigen Verseifung wurde nach Druckentlastung der Flascheninhalt im Wasserbad eine halbe Stunde auf 70° erwärmt.

Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, daß das Reaktionsgemisch zuerst mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und ausgeäthert wurde. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Syrup wurde darauf in Kaliumkarbonat gelöst.

Zur Entfernung des, bei der Verseifung gleichzeitig entstandenen, amidartigen Zwischenproduktes wurde die Lösung des Kaliumsalzes einige Male mit Aether ausgezogen und dann mit Salzsäure die Benzoylameisensäure als Oel gefällt. Durch Extrahieren mit Aether und Verdunsten desselben erhielt ich sie in Form eines Syrups, der nach einiger Zeit krystallisierte. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 65° und stimmte mit dem der Benzoylameisensäure vollkommen überein.

Die Säure führte ich nun durch Neutralisation mit Kaliumkarbonat in ihr Kaliumsalz über, und dampfte die erhaltene Lösung zur Trockene ein.

Die Eigenschaft des so erhaltenen Kaliumbenzoylformiates, in absolutem Alkohol in der Wärme verhältnismäßig leicht löslich zu sein, in der Kälte sich aber wieder daraus abzuscheiden, benützte ich zu seiner wiederholten Krystallisation und erhielt schließlich 84 g des reinsten Salzes in Form prachtvoller, weißer, seidenglänzender Blättchen.

Einen weiteren Beweis für die Reinheit des Kaliumsalzes ergibt die folgende Analyse:

0,2000 g lufttrockene Substanz lieferte nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure im Platintiegel 0,0925 g Kaliumsulfat.

Berechnet für benzoylameisensaures Kalium:
K = 20,74 %

Gefunden: K = 20,73 %

Elektrolyse des benzoylameisensauren Kaliums mit essigsaurem Kalium.

Anodenraum:

84 g benzoylameisensaures Kalium und
175 g essigsaures Kalium in Lösung von der Konzentration 1 : 1. (Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 4.)
Stromstärke: 2,8 Ampère.
Stromspannung: 17 Volt.

Beim Zusammenbringen der Lösung des benzoylameisensauren Kaliums mit der des Kaliumacetats zeigte sich die unangenehme Erscheinung, daß ersteres darin in der Kälte nahezu unlöslich war und wieder auskristallisierte. Erst durch Erhitzen auf 33° trat wieder vollkommene Lösung ein; die Elektrolyse wurde deshalb ohne Abkühlung ausgeführt, im Gegensatz zu der sonst gepflogenen Uebung.

Die Gasanalyse ergab folgende Werte:

CO_2	66,8 %	65,6 %
O	17,6 %	31,2 %
unges. Kohlenwasserstoffe	0,4 %	0,4 %
CO	4,6 %	2,6 %
Gasrest	10,6 %	0,2 %

Der Gasrest bestand hauptsächlich aus Aethan.

Merkwürdig ist hier das Auftreten von großen Mengen Sauerstoffs. Während im allgemeinen bei Elektrolysen organischer Salze mit essigsaurem Kalium der Sauerstoff-

gehalt des Gasgemisches ein ganz minimaler ist und meist nur zwischen 0,5 — 2,0 % schwankt, betrug er hier gleich bei Beginn der Elektrolyse schon 17,6 % und erreichte nach etwa 2 Stunden die Höhe von 31,2 %.

Dies hat seinen Grund darin, daß im vorliegenden Falle das benzoylameisensaure Salz in größerem Maßstabe zersetzt wird als das essigsaure und so durch Einwirkung des Restes $C_6H_5 — CO — COO$ auf Wasser, Regeneration von Benzoylameisensäure neben Sauerstoffbildung erfolgte. Allerdings findet, wie die Elektrolysenresultate beweisen, diese Reaktion nicht allein statt, sondern es werden auch gewisse Anteile des essigsauren Salzes zerlegt und zwar am Anfang der Elektrolyse mehr (das beweist der Gasrest 10,6 %) als noch längerer Dauer, wo der Elektrolyt schon stark sauer geworden ist.

Der Elektrolyt, der trüb geworden war und auf dem sich eine Oelschicht abgeschieden hatte, wurde von 15 zu 15 Minuten mit Kaliumkarbonat neutralisiert, um die entstandenen freien Säuren wieder in die Kaliumsalze überzuführen. Nach 2 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Schon während der Elektrolyse war der Geruch nach Tuberosen deutlich wahrgenommen worden und machte schon im vornherein das Vorhandensein von Acetophenon wahrscheinlich.

Der zuvor genau neutralisierte Elektrolyt wurde zur Extraktion der neutralen Elektrolysenprodukte einige Male mit Aether ausgeschüttelt.

Da in wässeriger Lösung die Salze sehr schwacher Säuren, wie sie hier vorliegen, immer eine gewisse hydrolytische Spaltung erfahren, so werden beim Schütteln solcher mit Aether, kleine Quantitäten Säure darin aufgenommen werden.

Der ätherische Auszug, der in der Tat noch etwas sauer reagierte, wurde daher behufs Entfernung der mit in Lösung gegangenen Säuren mit feuchtem Natriumbikarbonat längere Zeit stehen gelassen.

Aus der nun neutral gewordenen ätherischen Lösung blieb nach Verdampfen des Aethers schließlich etwas Oel zurück, das nach Verlauf einiger Tage eine kleine Menge Krystalle ausschied.

Die Trennung der Krystallnadeln von dem Oel konnte nur in der Weise bewirkt werden, daß ich ich das Ganze auf einen Tonscherben brachte und das Oel aufsaugen ließ. Die Krystalle wurden abgekratzt, im Vakuum längere Zeit stehen gelassen und so die letzten Spuren des noch anhaftenden Oeles vollkommen entfernt. Schließlich hinterblieben sie in reinem Zustand in Form schwach gelb gefärbter Säulen, die unter dem Mikroskop betrachtet, sechsseitige Prismen in idealer Ausbildung vorstellten.

Leider war die Menge der Krystalle so gering, daß eine Elementaranalyse damit nicht ausgeführt werden konnte.

Der äußere Befund und der Schmelzpunkt von 90°, den die Krystalle besaßen, wies auf Dibenzoyl hin; um dies sicher festzustellen, führte ich damit den von Liebermann[1]) angegebenen Nachweis aus, welcher folgendermaßen angestellt wurde:

Die Krystalle löste ich in der nötigen Menge absoluten Alkohols, fügte zur Lösung ein Splitterchen Kaliumhydroxyd und kochte das Ganze kurze Zeit in Reagensrohr. Dabei trat eine violette Färbung auf, die weder beim Verdünnen mit absolutem Alkohol noch bei weiterem Kochen verschwand und die Anwesenheit des Dibenzoyls beweist.

Das Oel, das in den Thonscherben eingedrungen war und daraus, nach dem Zerschlagen desselben in kleine Stückchen, mit Aether extrahiert wurde, konnte eigentlich nur Acetophenon, das synthetische Produkt aus den Resten

[1]) Liebermann, Ber. 12, 1975.

der Benzoylameisensäure und Essigsäure vorstellen und hinterblieb nach dem Verjagen des Aethers in Form einiger Tropfen.

Es zeigte den schon bei der Elektrolyse aufgetretenen Tuberosengeruch in erhöhtem Maße, war bei Zimmertemperatur von etwa 29° C. flüssig und erstarrte auf Eis zu strahlig krystallisierten Aggregaten, die bei etwa 20° wieder schmolzen.

Weisen diese Eigenschaften des Oeles schon unzweifelhaft auf Acetophenon hin, so wurde durch Herstellung der Isonitrosoverbindung der strikte Beweis für das Vorhandensein desselben geliefert. Zur Ueberführung des Oeles in die Nitrosoverbindung verfuhr ich nach Claisen[1]) in folgender Weise:

Ich stellte mir durch Auflösen einer kleinen Quantität metallischen Natriums in absolutem Alkohol eine Lösung von Natriumaethylat her und fügte zu dieser zuerst das Oel und nachher einige Tropfen von Amylnitrit. Nach zweitägigem Stehen des Reaktionsgemisches im Eisschrank hatte sich eine kleine Menge eines krystallisierten Pulvers abgeschieden, welches das Natriumsalz des Isonitrosoacetophenons vorstellte.

Die Krystalle wurden abgesaugt, zur Entfernung von unverändertem Amylnitrit mit Aether gewaschen und dann getrocknet. Aus der Lösung derselben in Eiswasser entstand durch Zugabe von Eisessig ein gelber Niederschlag, welcher nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 126° besaß.

Dieser Schmelzpunkt kommt in der Tat dem Isonitrosoacetophenon zu, sodaß auch im Zusammenhalt mit Geruch und Schmelzpunkt des angewandten Oeles das Vorhandensein von Acetophenon unter den Elektrolysenprodukten somit bewiesen ist.

---

[1]) Claisen, Ber. 20, 2194.

Außer Benzil und Acetophenon ließen sich im aetherischen Auszug des Elektrolyten keine weiteren Körper mehr nachweisen.

Der Elektrolyt selbst, der außer den noch vorhandenen unveränderten Ausgangsmaterialien auch durch Oxydation entstandene saure Produkte, in Form ihrer Kaliumsalze enthalten konnte, wurde nun mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahiert. Die mit in Lösung gegangene, aus dem Kaliumacetat freigemachte Essigsäure wurde nach dem Verjagen des Aethers aus dem hinterbleibenden öligen Rückstand durch Stehenlassen desselben über Calciumoxyd im Vacuum entfernt. Nach längerer Zeit war er teilweise erstarrt.

Eine annähernde Trennung des öligen Anteiles von den Krystallen konnte in einfacher Weise durch Destillation mit Wasserdampf bewirkt werden. Aus dem Destillat ließ sich mit Aether eine Säure ausziehen, die nach Verdunsten des Aethers in weißen Blättchen erhalten wurde, aber noch geringe Mengen des mitgerissenen Oeles enthielt. Eine Reinigung der Krystalle gelang durch Umkrystallisieren derselben aus Benzin, besser aber noch durch Sublimation und Umkrystallisieren aus Wasser.

Bei der Sublimation wurden schöne Nadeln erhalten, welche einen scharfen, der Benzoësäure zukommenden Schmelzpunkt von 121° zeigten, aus heißem Wasser dagegen krystallisierte die Substanz in schönen, rein weißen Schüppchen, welche aber ebenfalls den Schmelzpunkt 121° besaßen.

Zum Ueberfluß führte ich damit noch eine Elementaranalyse aus. Bei derselben erhielt ich folgende Zahlen:

0,1574 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3937 g CO_2 und 0,0762 g H_2O

Berechnet für Benzoësäure:	Gefunden:
C = 68,85%	68,21%
H = 4,92%	5,38%

Aus dem Destillationsrückstand erhielt ich durch Ausaethern desselben und durch nachheriges Verdunstenlassen des aetherischen Auszuges ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Die so erhaltene krystallisierte Verbindung hatte den Schmelzpunkt der Benzoylameisensäure von 65°.

Elektrolyse von benzoylameisensaurem Kalium.

Anodenraum:

30 g benzoylameisensaures Kalium in Lösung von der Konzentration 1 : 1.
Stromstärke: 2,5 Ampère.
Stromspannung: 18—22 Volt.

Der Elektrolyt, der nach kurzer Zeit stark saure Reaktion zeigte, wurde von Zeit zu Zeit mit Kaliumkarbonat neutralisiert.

Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

CO_2	84,5 %	82,8 %	88,5 %	88,5 %
O	9,8 %	9,6 %	7,3 %	7,7 %
unges. Kohlenwasserst.	—	—	—	—
Gasrest	5,7 %	7,6 %	4,2 %	3,7 %

Der Gasrest enthielt voraussichtlich noch Spuren an Kohlenmonoxyd, doch wurde dessen Bestimmung unterlassen.

Auffallend ist bei dieser Gasanalyse die verhältnismäßig geringe Menge von Sauerstoff, im Vergleich zu den bei der Elektrolyse eines Gemisches von benzoylameisensaurem Kalium und Kaliumacetat erhaltenen Zahlen. Es läßt sich dies nur so erklären, daß hier die Regeneration der Säure gegenüber der Oxydation des elektrolytischen Restes in den Hintergrund tritt, wodurch viel Sauerstoff verbraucht wird. Dies beweist auch der hohe Gehalt des Gasgemisches an Kohlensäure, die natürlich durch Abspaltung der Carbonylgruppe aus der Benzoylameisensäure entstanden ist.

Nach der Elektrolyse hatte sich auf dem Elektrolyten eine Spur einer Oelschicht abgesetzt. Der Elektrolyt, der stark sauer reagierte, wurde neutralisiert und dann ausgeaethert. Aus dieser aetherischen Lösung hinterblieb ein ganz minimaler Rückstand in Form eines braunen, dicklichen Harzüberzuges, der weder nach längerem Stehen im Vacuum erstarrte, noch die bekannte Reaktion auf Benzil lieferte. Benzil ist also nicht entstanden.

Der Elektrolyt wurde mit Salzsäure versetzt, und die ausgefällten Säuren mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen gingen ziemlich große Mengen eines weißen Körpers über, der nach dem Sublimieren bei 121° schmolz, also Benzoësäure war.

Der Destillationsrückstand enthielt nur noch Benzoylameisensäure, die daraus mit Aether extrahiert und durch ihren Schmelzpunkt von 65° charakterisiert wurde.

Darstellung von Benzoylpropionsäure.

Die zu meinen Versuchen benötigte Benzoylpropionsäure versuchte ich nach den verschiedensten Methoden herzustellen, erzielte aber nur nach der Methode von Brucker[1]) durch Kondensation von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid befriedigende Resultate.

Das hierzu nötige Bernsteinsäureanhydrid verschaffte ich mir nach einem Verfahren von Schulz[2]) in folgender Weise:

50 g Bernsteinsäure wurden mit der doppelten Menge Acetylchlorid am Rückflußkühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis völlige Lösung der Krystalle eingetreten war. Nach dem Erkalten der Lösung schoß das gebildete Anhydrid in langen, prächtigen Nadeln an. Sie wurden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und bei 110° im Thermopaten getrocknet.

---

[1]) Brucker, A. ch. (5) 26, 435.
[2]) Schulz, Ber. 18, 2459.

Auf diese Weise waren 34 g Anhydrid erhalten worden, sodaß die Ausbeute 85 % der Theorie betrug.

Gleich gut verliefen Versuche mit 100 g Bernsteinsäure mit 200 g Acetylchlorid.

Im ganzen stellte ich mir so 230 g des Anhydrids her, welches ich auf Benzoylpropionsäure verarbeitete. Zu diesem Zwecke verfuhr ich genau nach den Angaben von Brucker.

Je 75 g Anhydrid wurden in einer Zweiliterflasche mit 750 g Benzol übergossen, dazu die 1,5 fache Menge Aluminiumchlorid (108 g) gegeben, das Ganze gut durchgeschüttelt und 4 Tage lang im Eisschrank sich selbst überlassen.

Bei der Zugabe von Aluminiumchlorid machte ich jedoch immer die Beobachtung, daß das Anhydrid mit diesem fast momentan verharzte; Benzol konnte nun nicht mehr in genügender Menge damit in Reaktion treten, sodaß die Ausbeute von Benzoylpropionsäure wenig gut war und nur etwa 30 % der Theorie betrug.

Bei meinen Versuchen, diesen Uebelstand zu vermeiden, fand ich, daß die Verharzung nicht eintrat, wenn ich zu dem in Benzol suspendierten Bernsteinsäureanhydrid zuerst nur die Hälfte der nötigen Aluminiumchloridmenge fügte und erst nach längerer Einwirkung den Rest zugab. Unter Anlagerung von Benzol quoll das Reaktionsgemisch zuerst flockenartig auf, und dieser Zustand blieb selbst bei Zugabe der anderen Menge Aluminiumchlorid bestehen, bis er erst nach mehreren Stunden einer syrupartigen Konsistenz Platz machte.

Nach 4 Tagen etwa wurde das Reaktionsgemisch in ziemlich viel Wasser gebracht, die Benzolschicht abgehoben und die in derselben gelöste Säure durch wiederholtes Schütteln mit Kaliumhydroxyd in das Kaliumsalz übergeführt.

Aus der Lösung des Kaliumsalzes wurde die Benzoylpropionsäure durch Salzsäure in fast rein weißer Form

gefällt und konnte durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in weißen, seidenglänzenden Schuppen erhalten werden.

Die Ausbeute betrug in diesem Falle jetzt 51 %. Die im voraus gehegte Erwartung, daß die kleine Abänderung an dem Verfahren von Brucker eine bessere Ausbeute liefern müßte, bestätigte sich auf's beste.

Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lag bei 114—116°. Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Resultate:

0,2874 g Substanz lieferten bei der Verbrennung über Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,7069 g CO_2 u. 0,1561 g H_2O.

Berechnet für Benzoylpropionsäure:	Gefunden:
C = 67,41 %	67,08 %
H = 5,62 %	6,03 %

Daraus ergibt sich, daß die zu den Versuchen dienende Benzoylpropionsäure von genügender Reinheit war.

Elektrolyse von benzoylpropionsaurem Kalium mit essigsaurem Kalium.

Ursprünglich war beabsichtigt worden, die Elektrolyse mit Lösungen, welche 1,5 Gewichtsteile Salzgemisch auf 1 Gewichtsteil Wasser enthielten, auszuführen. Da aber der Elektrolyt so zähflüssig war, daß er infolge der bei der Elektrolyse auftretenden Gasentwicklung bis zum Uebersteigen schäumte, was selbst durch Aufschichten von Aether nicht vermieden werden konnte, so war ich genötigt, die Konzentration auf 1 : 1 zu erniedrigen.

Um mir im Vornherein ein Bild von dem Verlaufe der Elektrolyse zu machen und um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, wurden unter Abänderung des Mischungsverhältnisses der beiden Kaliumsalze zwei Versuche in kleinem Maßstabe ausgeführt.

I. Vorversuch.

Anodenraum:

30 g benzoylpropionsaures Kalium und
41 g essigsaures Kalium zusammen, in wässeriger Lösung von der Konzentration 1 : 1, (1 Molekül benzoylpropionsaures Kalium auf 3 Moleküle essigsaures Kalium).
Stromstärke: 1,5 Ampère.
Stromspannung: 11—14 Volt.

Der erste Vorversuch ergab bei Anwendung von 1 Molekül benzoylpropionsauren Kaliums auf 3 Moleküle essigsaures Kalium folgende Gasanalysen, die halbstündig ausgeführt wurden.

CO_2	77,2 %	75,0 %	68,0 %	67,0 %
O	0,8 %	1,6 %	1,7 %	4,1 %
unges. Kohlenwasserstoffe	5,9 %	4,2 %	5,2 %	5,8 %
CO	0,5 %	0,5 %	0,4 %	0,4 %
Gasrest	15,6 %	18,7 %	24,7 %	22,7 %

Bei der Elektrolyse bes benzoylpropionsauren Kaliums mit Kaliumacetat zeigt sich im Gegensatz zur Elektrolyse des benzoylameisensauren Kaliums mit Kaliumacetat, eine äußerst geringe Sauerstoffentwickelung. Während in letztem Falle der Sauerstoffgehalt des entwickelten Gasgemisches anfänglich schon 17,6 % betrug und gegen Ende des Prozesses sogar auf 31,2 % stieg, — eine Folgeerscheinung der bei der Elektrolyse in beträchtlichem Maße stattfindenden Regeneration der aromatischen Säure, — schwankt er hier nur in engen Grenzen etwas über 1 % und zeigte in eclatanter Weise den günstigen Verlauf der Elektrolyse nach der synthetischen Seite.

Nach zweistündiger Elektrolysendauer wurde der Prozeß unterbrochen, der Elektrolyt ausgeaethert, der aetherische Auszug mit Mononatriumkarbonat gewaschen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Aether verjagt und das zurückbleibende Oel bei gewöhnlichem Luftdruck

einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 220° über, während ein harzähnlicher Rückstand hinterblieb.

Der Elektrolyt, der stark saure Reaktion angenommen hatte, wurde nach der Neutralisation mit Kaliumkarbonat noch ein zweites Mal elektrolysiert. Es bildete sich auch in diesem Falle nochmals eine geringe Menge an synthetischem Produkt, das sich in Form einer öligen Schicht abschied.

II. Vorversuch.

Anodenraum:

30 g benzoylpropionsaures Kalium und
68 g essigsaures Kalium in wässeriger Lösung von der Konzentration 1 : 1. (1 Molekül benzoylpropionsaures Kalium auf 5 Moleküle essigsaures Kalium).
Stromstärke: 2,0 Ampère.
Stromspannung: 15—17 Volt.

Die Untersuchung des entwickelten Gasgemisches bei der Elektrolyse eines Gemisches von 1 Molekül benzoylpropionsauren Kaliums auf 5 Moleküle Kaleumacetat lieferte folgende Werte:

CO_2	76,3 %	75,7 %	73,1 %
O	0,7 %	1,2 %	1,4 %
unges. Kohlenwasserstoffe	5,6 %	5,5 %	5,3 %
CO_2	0,7 %	0,8 %	0,7 %
Gasrest	17,7 %	16,8 %	19,5 %

Auch in diesem Falle war die Zusammensetzung des Gasgemisches im wesentlichen die gleiche, wie bei Anwendung von 1 Molekül benzoylpropionsauren Kaliums auf 3 Moleküle Kaliumacetat. Während aber hier der Elektrolyt nach Beendigung der Elektrolyse stark sauer geworden war, zeigte er nach der Ausführung der Elektrolyse eines Gemisches von 1 Molekül benzoylpropion-

sauren Kaliums auf 5 Moleküle essigsaures Kalium im Gegensatz dazu eine bedeutende alkalische Reaktion und damit eine viel bessere Ausbeute an synthetischem Produkt.

Nun ließ sich wohl erwarten, daß bei der Elektrolyse eines Gemisches von 1 Molekül benzoylpropionsauren Kaliums auf 4 Moleküle essigsaures Kalium ein annähernd neutraler Elektrolyt resultieren wird und in der Tat bestätigte der Versuch die gehegte Vermutung.

Hauptversuch.

Anodenraum:

75 g benzoylpropionsaures Kalium und
135 g essigsaures Kalium in Lösung von der Konzentration 1 : 1. (1 Molekül benzoylpropionsaures Kalium auf 4 Moleküle essigsaures Kalium).

Stromstärke: 2,0 Ampère.
Stromspannung: 16—17 Volt.

Das bei der Elektrolyse eines Gemisches von 1 Molekül benzoylpropionsauren Kaliums uuf 4 Moleküle Kaliumacetat entwickelte Gasgemisch zeigte folgende Zusammensetzung:

CO_2	78,0 %	75,9 %	67,9 %
O	0,5 %	1.5 %	1,0 %
unges. Kohlenwasserstoffe	3,7 %	3,8 %	4,2 %
CO	1,0 %	1,0 %	1,1 %
Gasrest	16,8 %	17,8 %	16,8 %

Dieselbe war fast die gleiche, wie bei den ausgeführten Vorversuchen.

Der Gasrest bestand in allen drei Versuchen zum größten Teile aus Aethan.

Die Dauer der Elektrolyse betrug 2 Stunden.

Der Elektrolyt, der etwas alkalisch reagierte, wurde durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure neutralisiert und dann noch ein zweites und drittes Mal der Elektrolyse unterworfen. Nach der stattgehabten Elektrolyse wurde er jedesmal wiederholt mit Aether extrahiert, der erhaltene

neutrale Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert.

Das in diesem Falle erhaltene synthetische Produkt war in vorzüglicher Ausbeute entstanden.

Es wurde mit den bei den Vorversuchen bereits erhaltenen Mengen einer Fraktionierung im Vacuum unterworfen und dabei folgende Anteile gesammelt:

I. Vorlauf: bis 125°
II. Hauptmenge: 125—150°
III. Nachlauf: 150—170°

Als Rückstand verblieb eine rotbraun gefärbte, dickliche harzähnliche Masse, die nach längerem Stehen teilweise krystallinisch erstarrte.

Die Hauptmenge war bei 125—150° übergegangen und wog über 50 g; von den anderen Fraktionen waren nur wenige Tropfen vorhanden.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Die bei 125—150° siedende Fraktion wurde nochmals destilliert, wobei neben einem geringen Rückstand 47 g eines, bei 125° unter 19 mm Druck siedenden Oeles erhalten wurden.

Dieses Oel besaß rein aromatischen Geruch, schwachgelbe Farbe, brennenden Geschmack und ein ziemlich hohes spezifisches Gewieht.

Auch die sonstigen Eigenschaften stimmen auf das Phenylpropylketon vollkommen.

Mit Wasserdämpfen war es flüchtig.

Die Elementaranalyse dieses Körpers lieferte folgende Resultate bei Anwendung von 0,1961 g Substanz.

Es wurden erhalten 0,5794 g CO_2 u. 0,1530 g H_2O.

Gefunden:	Für Phenylpropylketon berechnet:
C = 80,58 %	81,06 %
H = 8,67 %	8,11 %

Beweist dies schon, daß das Elektrolysenprodukt tatsächlich das erwartete Phenylpropylketon ist, so geht dies mit noch größerer Sicherheit aus den folgenden Versuchen hervor.

Leider war durch einen Unfall die Menge der Substanz sehr verringert worden, sodaß ich für die einzelnen Versuche nur wenig Material aufwenden konnte.

Da das Keton weder mit Natriumbisulfit noch mit Phenylhydrazin reagiert, so stellte ich zuerst als besonders charakteristisches Derivat für ein derartiges Keton die Isonitrosoverbindung[1]) desselben in gleicher Weise wie beim Acetophenon her.

Zu einer Lösung von 0,7 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol wurde die molekulare Menge Amylnitrit unter Abkühlung zugegeben, und dann portionsweise das Keton zugefügt. In einem gut verschlossenen Glas wurde diese Mischung 2 Tage im Eisschrank stehen lassen und hernach das gebildete Natriumsalz, das sich am Boden des Gefäßes in rotbraunen Kryställchen niedergeschlagen hatte, abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet.

Die freie Isonitrosoverbindung erhielt ich aus dem Natriumsalz, indem ich dessen Lösung in Eiswasser mit Eisessig versetzte und dann mit Aether extrahierte.

Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb schließlich im Vacuum ein rötlich gefärbter Krystallkuchen.

Zur Reinigung des Isonitrosoketons löste ich die Krystalle in Benzol und setzte tropfenweise Benzin zu, bis keine Fällung mehr eintrat. Die Verunreinigungen schieden sich dabei in Form zäher, rotbrauner Massen ab.

Nach dem Verdunsten des Benzolbenzins blieb das Isonitrosoketon in schwach gelbgefärbtem Zustand zurück; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petrolaether wurde es schließlich in weißen, seidenglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 117° erhalten.

---

[1]) Claisen, Ber. 20, 2194.

Eine damit ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,1890 g Substanz bei 23° und 725 mm Barometerstand 13,5 ccm Stickstoff bez. 7,71 % Stickstoff, während die Theorie 7,91 % verlangt.

Die Stickstoffbestimmung beweist somit, daß in der Tat das erwartete Isonitrosophenylpropylketon vorliegt.

Popow[1]) hat bei der Oxydation des Phenylpropylketons mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzoësäure und Propionsäure erhalten.

Um wenigstens die Benzoësäure nachzuweisen, unterwarf ich etwa 1 g Keton der Oxydation, indem ich dasselbe in wenig Wasser suspendierte, dazu 6 g Kaliumdichromat setzte und nach und nach unter Abkühlung 20 ccm Schwefelsäure 1 : 10 zufließen ließ. Das Reaktionsgemisch ließ ich längere Zeit stehen. Nun wurde etwas alkalisch gemacht und noch unverändert gebliebenes Keton mit Aether entfernt.

Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde das Ganze kurze Zeit einer Destillation unterworfen und so eine annähernde Trennung der beiden entstandenen Säuren erreicht.

Aus dem Destillationsrückstand konnte tatsächlich mit Aether eine Säure extrahiert werden, die den, der Benzoësäure zukommenden Schmelzpunkt 121° gab; dem Destillat wurde mit Aether, neben etwas Benzoësäure, eine flüssige Säure mit einem, an Essigsäure erinnernden Geruch entzogen, welche wohl Propionsäure vorstellt, deren nähere Untersuchung aber nicht durchgeführt werden konnte.

Die Ketone liefern bekanntlich bei der Reduktion mit Natrium in wässeriger oder mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, neben sekundären Alkoholen Glykole, sogenannte Pinakone, die bei den höher molekularen in fester Form erhalten werden und mit charakteristischem Schmelzpunkt ausgezeichnet sind.

---

[1]) Popow, Ber. 6, 560.

Wie Schmidt und Fieberg[1]) nachgewiesen haben, entsteht bei der Reduktion von Phenylpropylketon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, neben den flüssigen Alkoholen ein krystallisiertes Pinakon vom Schmelzpunkt 64°.

Ich führte daher gleichfalls diese Reduktion zur weiteren Charakterisierung meines Elektrolysenproduktes durch.

5 g des Ketons wurden mit der doppelten Menge Natriumamalgam (50 g bei einem Gehalt von 3,064 % Na) in alkoholischer Lösung der Reduktion unterworfen.

Am Anfang tritt keine Spur von Wasserstoff auf, derselbe wurde also vollkommen zur Reduktion verwendet. Erst gegen Schluß entwich er in Form feiner Bläschen aus der Flüssigkeit.

Nach beendeter Reduktion wurde das Quecksilber von der Flüssigkeit getrennt, das in derselben vorhandene Natriumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd abgestumpft und das Oel mit Aether extrahiert.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das erst nach langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine kleine Menge Kryställchen abschied. Diese wurden durch Aufpressen auf einen Thonteller möglichst von dem anhaftenden Oel befreit und dann auf einem Uhrgläschen aus wenigen Tropfen Aether umkrystallisiert. Sie schmolzen nun tatsächlich etwa bei 61—63°, woraus sich mit ziemlicher Sicherheit die Entstehung des Pinakons von dem Phenylpropylketon ergibt.

In dem flüssigen Teil mußte neben noch etwas gelöstem Pinakon vornehmlich 1 - Phenyl - 1 - butanol vorhanden sein.

Eine Trennung beider war nicht möglich, daher begnügte ich mich auch, nur die Hydroxylgruppen nachzuweisen, indem ich das Oel nach Schotten-Baumann benzoylierte.

[1]) Schmidt und Fieberg, Ber. 6, 498.

Zu diesem Zwecke löste ich das Oel in der dreifachen Menge Aether auf und setzte abwechselnd Benzoylchlorid und 10%ige Natriumhydroxydlösung zu, bis etwa 10 g Benzoylchlorid verbraucht waren.

Die Lösung wurde dann solange mit Natriumhydroxyd geschüttelt, bis sie alkalisch blieb und mit Aether extrahiert.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb aber wieder ein Oel zurück, aus dem unter keinen Umständen etwas Krystallisiertes erhalten werden konnte.

Ich stellte daher durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge fest, ob die Benzoylgruppe eingetreten; das war in der Tat der Fall, denn die alkalische Lösung lieferte nach dem Vertreiben des Alkohols mit Salzsäure einen weißen Niederschlag, der den Schmelzpunkt von 121° besaß, also Benzoësäure vorstellte.

Der Versuch, Blausäure nach dem Vorgange von Spiegel und Röhler[1]) zu addieren, und daraus durch Verseifen die α-Phenylbuttersäure zu gewinnen, hatte keinen unzweifelhaften Erfolg.

Versuche, das Ketoxim des Phenylpropylketons herzustellen, lieferten leider unkrystallisierbare Oele, deren Untersuchung unterlassen wurde.

Aus den rotbraun gefärbten Fraktionsrückständen hatten sich, wie schon angegeben, nach längerer Zeit Krystalle abgeschieden, die nur äußerst schwer von dem öligen Teil getrennt werden konnten. Nach längeren Versuchen verfuhr ich folgendermaßen:

Der gesamte Rückstand wurde in Benzol gelöst und mit Benzin gefällt. Dabei schieden sich die beigemengten Verunreinigungen in braunroter, zähflüssiger Form ab und aus dem Lösungsmittel hinterblieb ein bedeutend reineres Produkt. In dieser Weise wurde wiederholt verfahren, gleichzeitig aber auch die jeweilig ausgefällten Harze noch ein zweites Mal in der geschilderten Art behandelt.

[1]) Spiegel und Röhler, Ber. 14, 235, 1980.

Schließlich besaßen die erhaltenen Krystalle nur mehr einen Stich ins rötliche.

Sie wurden nun in etwas heißem Benzol gelöst und konnten jetzt umgekehrt daraus durch Zusatz von Benzin in Form rein weißer Blättchen vom Schmelzpunkt 105—106° erhalten werden.

Die hier vorliegende Verbindung ist wahrscheinlich das durch Vereinigung zweier elektrolytischer Reste der Benzoylpropionsäure entstandene ω-, ω-Diphenyldiketohexan.

Von dieser Verbindung lagen nur etwa 0,4 g vor. Aus diesem Grunde führte ich damit nur 2 Elementaranalysen aus, welche folgende Werte lieferten: 0,1657 g bez. 0,1803 g Substanz, gaben beim Verbrennen über glühendem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom

	I.	II.
	0,4914 g CO_2	0,5353 g CO_2
	0,1030 g H_2O	0,1117 g H_2O
oder	80,88 % C	80,97 % C
	6,90 % H	6,88 % H

Gefundene Mittelwerte:	Für ω, ω-Diphenyldiketohexan berechnete Werte:
80,93 % C	80,20 % C
6,89 % H	6,76 % H.

Die Elementaranalyse bestätigt also die ausgesprochene Vermutung aufs beste.

Aus dem Elektrolyten konnten beim Fällen mit Salzsäure noch etwa 15 g Benzoylpropionsäure mit dem ihr zukommenden Schmelzpunkt von 115° erhalten werden.

Etwa bei der Elektrolyse aus der Benzoylpropionsäure, durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffes auf die Benzoylgruppe entstandene Benzoësäure ließ sich darin nicht nachweisen.

Elektrolyse von benzoylpropionsaurem Kalium.

Anodenraum:

30 g benzoylpropionsaures Kalium, in Wasser gelöst von der Konzentration 1 : 1.

Stromstärke: 2,5 Ampère.

Stromspannung: 19 Volt.

Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

CO_2	20,2 %
O	66,8 %
unges. Kohlenwasserstoffe	2,3 %
CO	1,7 %
Gasrest	9,0 %

Aus der großen Menge des bei der Gasanalyse erhaltenen Sauerstoffs ist zu ersehen, daß der Hauptsache nach, Regeneration von Benzoylpropionsäure erfolgt.

In der Tat hatte sich nach halbstündiger Dauer der Elektrolyse der ganze Inhalt des positiven Polraums in einen Brei von ausgeschiedener Benzoylpropionsäure verwandelt, sodaß der Prozeß unterbrochen werden mußte.

Die ausgeschiedene Säure war in Aether löslich und wurde diesem durch Natriumkarbonat völlig wieder entzogen unter Kohlendioxydentwickelung.

Im Aether selbst blieb nach dem Verdunsten nur eine Spur eines braunen Oeles mit geringer Krystallausscheidung zurück.

Die aus der Natriumkarbonatlösung gewonnene Säure zeigte den der Benzoylpropionsäure zukommenden Schmelzpunkt von 115°.

Die Prüfung derselben auf etwa noch gebildete Benzoësäure durch Behandlung mit Wasserdampf blieb resultatlos.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium mit buttersaurem Kalium.

Die zu diesen Versuchen nötige Lävulinsäure war von Kahlbaum bezogen worden. Zur Reinigung unterwarf ich sie der Destillation im Vacuum, wobei bei einem Druck

von 47 mm die Hauptmenge bei 156° überging, während fast kein Vorlauf entstand und nur ein äußerst minimaler Rückstand blieb.

Die vollständige Reinigung des schwach gelb gefärbten Oeles erfolgte in der Weise, daß ich die bei 33° schmelzende Lävulinsäure ausfrieren ließ. Die erhaltenen Krystalle wurden alsdann abgesaugt und mit der nötigen Menge Dikaliumkarbonat bei entsprechender Verdünnung mit Wasser in die Kaliumsalzlösung von der Konzentration 1,5 : 1 übergeführt.

Das buttersaure Kalium wurde aus käuflicher Buttersäure hergestellt, diese aber zuerst einer durchgreifenden Reinigung unterzogen. Auch das Kaliumbutyrat wurde in der Konzentration 1,5 : 1 angewandt.

Elektrolyse:

Anodenraum:

31 g lävulinsaures Kalium und 51 g buttersaures Kalium. (Molekulares Mischungsverhältnis der beiden Kaliumsalze 1 : 2).

Stromstärke: 2,5 Ampère.

Stromspannung: 15—17 Volt.

Die Gasanalyse ergab bei der Elektrolyse von 1 Molekül lävulinsaurem Kalium auf 2 Moleküle buttersaures Kalium folgende Werte:

CO_2	80,7 %	79,1 %	79,0 %
O	—	0,2 %	0,5 %
unges. Kohlenwasserstoffe	13,2 %	13,8 %	13,5 %
CO	—	0,2 %	0,3 %
Gasrest	6,1 %	6,5 %	6,7 %

Der Elektrolyt hatte nach Beendigung der Elektrolyse alkalische Reaktion angenommen.

Um womöglich ein während der Dauer der Elektrolyse neutral bleibendes Mischungsverhältnis auszufinden, wurde ein Versuch mit 1 Molekül lävulinsauren Kaliums auf 3 Molküle buttersaures Kalium unternommen.

Anodenraum.

72 g lävulinsaures Kalium und 177 g buttersaures Kalium. (1 Molekül lävulinsaures Kalium auf 3 Moleküle buttersaures Kalium).

Stromstärke 2,5 Ampère.

Stromspannung: 15—18 Volt.

Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

CO_2	80,6 %	79,4 %	78,4 %
O	—	0,3 %	0,6 %
unges. Kohlenwasserstoffe	14,2 %	15,4 %	14,6 %
CO	—	—	0,4 %
Gasrest	5,2 %	4,9 %	6,0 %

Allein, auch bei diesem Versuch zeigte sich der Elektrolyt nach Beendigung der Elektrolyse von alkalischer Reaktion; die Ausbeute an synthetischem Produkt war in beiden Fällen etwa die gleiche.

Nach 2 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, der Elektrolyt ausgeäthert und nachdem er wieder durch Zusatz von Buttersäure neutralisiert worden war, ein zweites Mal der Elektrolyse unterworfen.

Während der Elektrolyse machte sich ein benzinähnlicher Geruch lebhaft bemerkbar.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Die erhaltenen ätherischen Auszüge wurden vereinigt und da sie neutral waren, sofort mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagung des Aethers hinterblieb ein braungelbes, scharf riechendes Oel.

In demselben konnten vorliegen:

Hexan und Buttersäurepropylester aus dem buttersauren Kalium;

Methylamylketon aus buttersaurem und lävulinsaurem Kalium und

2,7 - Oktandion aus dem letzten Salz allein.

Da sowohl das Methylamylketon wie das Diketon mit Natriumsulfit reagieren, wurde eine Trennung dieser von dem vorsaussichtlich in größerer Menge entstandenen Hexan auf diese Weise bewerkstelligt.

Der ätherische Auszug des Elektrolyten wurde solange und wiederholt mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, als sich eben noch eine Abscheidung der krystallisierten Bisulfitverbindungen wahrnehmen ließ.

Da nun die Trennung des ausgeschiedenen Salzes von der ätherischen Lösung vermittelst der Saugpumpe nicht mehr gelang, verfuhr ich derartig, daß ich zum Ganzen soviel Wasser fügte, bis sich die Krystalle wieder gelöst hatten. Die beiden Flüssigkeitsschichten wurden mit einem Scheidetrichter getrennt, und die wässerige Lösung noch einige Male mit Aether extrahiert.

Die ätherische Schicht, in welcher Hexan und Buttersäurepropylester gelöst sein mußten, wurde zur Entfernung von schwefliger Säure wiederholt mit Natriumkarbonat gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der fraktionierenden Destillation unterworfen.

Es wurde in folgenden Intervallen aufgefangen:

I. Anteil 60—130°
II. „ 130—150° (Hauptmenge bei 143°)
III. „ 150—180°.

Der Rückstand war rotbraun und von sehr unangenehmen Geruch.

Der Vorlauf von 80—130° enthielt im wesentlichen nur Hexan, was der benzinähnliche Geruch desselben beweist.

Die Fraktion zwischen 130—150° zeigte angenehm esterhaften Geruch, sie war in einer Menge von etwa 4 gr erhalten worden und stellte offenbar den Buttersäurepropylester vor.

Die Charakterisierung dieses Körpers wurde in der Weise ausgeführt, daß ich darin vor allem die Buttersäure zu fassen und nachzuweisen suchte.

Zu dem Zwecke wurde das Oel in Alkohol gelöst, und mit alkoholischer Kalilauge etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, darauf der Alkohol größtenteils verjagt und der restierende Teil mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert.

Das Destillat besaß stark saure Reaktion und den spezifischen Geruch nach Buttersäure.

Durch längeres Kochen mit Calciumkarbonat am Rückflußkühler wurde die Säure in ihr Calciumsalz übergeführt und die Lösung desselben nach dem Filtrieren von unverändertem Karbonat zur Trockene verdampft.

Eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes zeigte in der Tat die typische Eigenschaft des buttersauren Calciums, aus seiner wässerigen Lösung in der Wärme wieder auszufallen, in ganz vorzüglicher Weise.

Die Buttersäure war somit nachgewiesen; den Nachweis des bei der Verseifung entstandenen Propylalkohols mußte ich aber unterlassen, da ich zu wenig Material hatte; doch kann kein Zweifel bestehen, daß hier wirklich Buttersäurepropylester vorlag, da derselbe ja ein bekanntes Produkt bei der Elektrolyse buttersaurer Salze ist und durch seinen Siedepunkt von 143° wahrscheinlich gemacht ist.

Die wässerige Lösung der Natriumbisulfitverbindungen versetzte ich mit Natriumkarbonat, um die vorhandenen Ketone frei zumachen. Es schied sich dabei eine ölige Schicht ab, die ich in Aether aufnahm.

Um alles Keton zu gewinnen, destillierte ich die ausgeätherte Lösung noch mit Wasserdampf, den ätherischen Auszug des Destillates vereinigte ich mit dem ätherischen Anteil der Lösung.

Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand einer Fraktionierung unterworfen.

Es wurden dabei folgende Anteile gesammelt:

I. Vorlauf bis 135°
II. Fraktion 135—160°
III. „ 160—170°.

Zurück blieb ein geringer, zähflüssiger, brauner Rückstand.

Im Vorlauf waren nur geringe Mengen Keton enthalten, wie die Reaktion mit Natriumbisulfit beweist.

Die II. Fraktion, die voraussichtlich aus 2-Heptanon bestand, das unter normalen Umständen bei 152° siedet, war von ausgesprochen aromatischem Geruch. Sie gab beim Schütteln mit Natriumbisulfit ein schön weißes, krystallisiertes Salz, das abgesaugt und mit Aether gewaschen wurde.

Beim Versuch, diese Verbindung umzukrystallisieren, zersetzte sie sich vollständig unter Abgabe des Ketons, was an dem auftretenden intensiven Geruch konstatiert werden konnte.

Wegen der geringen Menge des Ketons, die mir zur Verfügung stand, war an eine Reinigung durch Destillieren nicht zu denken; ich führte es daher in das Semicarbazon über, wobei ich mich einer von Baeyer[1]) angegebenen Vorschrift bediente.

2 gr salzsaures Semicarbazid wurden in etwas Wasser gelöst, dazu eine Auflösung von etwa 3 gr Kaliumacetat in 15 ccm Alkohol gegeben und nun Wasser und Alkohol in der Weise zugefügt, daß sich die entstehende Abscheidung eben wieder löste.

Es wurde alsdann 1 gr des zu charakterisierenden Ketons zugesetzt und das Gemisch etwa 4 Tage sich selbst überlassen.

Beim Verdünnen mit Wasser erfolgte nun die Abscheidung des Semicarbazons in schön krystallisierten Schuppen, die abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurden.

---

[1]) Baeyer, Ber. 27, 1918.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war 124°.

Von diesem Semicarbazon führte ich eine Stickstoffbestimmung aus:

Es wurden 0,1442 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt und lieferten bei 16° und 726 mm Druck ein Volum von 31,85 ccm Stickstoff, entsprechend 24,62 % Stickstoff, während die theoretische Menge 24,56% betragen sollte.

Die Fraktion 160—170° bestand anscheinend aus einem Gemisch von 2-Heptanon und 2,7-Oktandion.

Da eine Trennung beider Ketone vielleicht durch Ueberführung in die Semicarbazone und Umkrystallisation derselben möglich war, so stellte ich in der oben geschilderten Weise davon die Semicarbazonverbindungen her.

Das dabei erhaltene Produkt bildete im Gegensatz zu dem Semicarbazon des Methyamylketons ein weißes, klein krystallinisches Pulver und war mit einem Schmelzpunkt von 231° ausgezeichnet.

Zur Orientierung, ob in der Fraktion 160—170° ein Gemisch von Methylamylketon und 2,7-Oktandion vorliegt, führte ich von dem erhaltenen Semicarbazon eine Stickstoffbestimmung aus.

0,1528 gr Substanz ergaben bei 18° und 727 mm Barometerstand 37,7 ccm Stickstoff oder 27,23 Gewichtsprozente Stickstoff.

Nun hat das Semicarbazon des 2,7-Oktandions 32,81 % Stickstoff, das des Methylamylketons nur 24,56 % Stickstoff, der bei der Analyse gefundene Wert 27,23% weist demnach mit unzweifelhafter Sicherheit darauf hin, daß ursprünglich ein Gemisch beider Ketone vorgelegen hatte.

Aus diesen Zahlen ergibt sich ferner, daß die Fraktion 160—170° aus 67,6 % Methylamylketon und aus 32,4 % 2,7-Oktandion besteht.

Der in Destillationskölbchen verbliebene zähflüssige Rückstand war in Petroläther teilweise löslich. Daraus wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels ein Oel erhalten, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Die auskrystallisierte Verbindung gab nach dem Trocknen auf dem Tonteller einen, dem 2,7-Oktandion zukommenden Schmelzpunkt von 44°.

In dem Elektrolyten konnte, wie aus den Versuchen von Uhl hervorgeht, noch Essigsäure durch Oxydation des Lävulinsäurerestes entstanden sein. Ich verfuhr zur Auffindung derselben folgendermaßen:

Der Elektrolyt wurde mit Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropaeolinpapier versetzt und zwecks Trennung der flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen der Wasserdampfdestillation unterworfen bis das Destillat neutrale Reaktion zeigte.

Das Destillat wurde mit einer heiß gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd neutralisiert und die Baryumsalzlösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand wurde wiederholt im Soxhlet'schen Apparat mit absolutem Alkohol extrahiert, wodurch das buttersaure Baryum in Lösung ging, während das essigsaure ungelöst zurückblieb.

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde getrocknet und mit syrupöser Phosphorsäure der Destillation unterworfen.

Das erhaltene Destillat, das in ganz geringem Maße noch den charakteristischen Buttersäuregeruch zeigte, wurde durch genaue Neutralisation mit Natriumhydroxyd in das Natriumsalz übergeführt und dessen Lösung zur Herstellung des reinen Silberacetates mit Silbernitrat fraktioniert gefällt.

Da das Silberbutyrat schwerer löslich ist als das entsprechende essigsaure Salz, so wird sich dasselbe schon in den ersten Fraktionen vollständig abgeschieden haben. Die weiteren krystallisierte ich aus heißem Wasser um und erhielt so das Silberacetat in Form feiner Nädelchen. Damit wurde nun eine Silberbestimmung in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge im Porzellantiegel erhitzt und nach vollendeter Zersetzung geglüht wurde.

Aus 0,4043 gr Substanz erhielt ich so 0,2615 gr Silber entsprechend 64,68 % Silber, während die Theorie 64,67 % verlangt.

Durch die Analyse ist somit die Anwesenheit von Silberacetat und damit die Bildung von Essigsäure aus der Lävulinsäure bei der Elektrolyse bewiesen.

Dies wird weiterhin bestätigt durch die Kakodylreaktion, welche beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Arsentrioxyd in vortrefflicher Weise gelang.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde so neutralisiert, daß er eben auf Tropaeolin noch sauer reagierte, darnach auf dem Wasserbade eingeengt und nun daraus durch Extrahieren mit Aether noch vorhandene Lävulinsäure wieder zurückgewonnen.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium mit Aethylkaliumsuccinat.

Die Herstellung des Kaliumsalzes der Aethlbernsteinsäure geschah in der Weise, daß ich von der Bernsteinsäure ausgehend, diese zuerst in ihren Diester überführte und letzteren dann der Halbverseifung unterwarf.

Zur Herstellung des Bernsteinsäurediäthylesters wurden nach einer Privatvermittlung von Volhardt[1]) 300 gr Bernsteinsäure mit 450 gr Alkohol und 15 gr konz. Schwefelsäure etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, und nachdem innerhalb dieser Zeit die Reaktion beendet war, wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Kaliumkarbonat neutralisiert.

Daraus wurde der Diester mit Aether ausgeschüttelt, über Calciumchlorid von Alkohol befreit und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde er zwei Mal fraktioniert um das bei 212° übergehende als reiner Bernsteinsäurediäthylester aufgefangen. Die Ausbeute betrug 60 %.

[1]) Vergleiche hierüber Beilstein.

Die mit Kaliumkarbonat neutralisierte Lösung, welche noch unveränderte Säure und den Halbester derselben enthält, wurde zur Trockene verdampft und das Esterkalisalz mit Alkohol ausgezogen. Die rückbleibende Krystallmasse bestand aus unveränderter Bernsteinsäure in Form ihres Kaliumsalzes.

Der Diester wurde nun nach der von Reindel[1]) angegebenen Methode der Halbverseifung unterworfen, indem ich die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge in der Kälte unter Umschütteln tropfenweise in den mit Alkohol stark verdünnten Ester fließen ließ.

Die nun entstandene alkoholische Esterkalisalzlösung, die noch unveränderten Diester enthielt, wurde von dem nebenher durch Ganzverseifung gebildeten Dikaliumsuccinat, das sich inzwischen ausgeschieden hatte, abgesaugt, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des unveränderten Diesters einige Male ausgeäthert.

Beim Eindampfen schied sich das Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters in Krystallen ab, welche in der gerade nötigen Menge Wasser gelöst und der bei der Esterifikation bereits entstandenen Esterkaliumsalzlösung zugefügt wurden.

Durch Verseifung einer abgewogenen Menge der Lösung mit Normalalkali ergab sich ein Gehalt derselben von 74 Gewichtsprozenten.

Elektrolyse.

Da bekanntlich das Kaliumsalz der Bernsteinmonoäthylestersäure bei der Elektrolyse für sich allein unter den einzuhaltenden Versuchsbedingungen ohne wesentliche Nebenreaktionen in glatter Weise Adipinsäurediäthylester liefert, so wurden bei der Elektrolyse dieses Salzes mit lävulinsaurem Kalium Mischungsverhältnisse angewandt,

[1]) Dissertation.

die nicht allzusehr auseinander lagen, um so den elektrolytischen Resten weniger Gelegenheit zu geben, unter sich reagieren zu können.

Ich wählte ein Mengenverhältnis von 1 Molekül lävulinsauren Kaliums auf 2 Moleküle Aethylkaliumsuccinat und behielt dieses auch bei, nachdem ein kleiner Vorversuch ganz gute Resultate ergeben hatte.

Anodenraum:

112 g lävulinsaures Kalium und
267 g Aethylkaliumsuccinat in wässeriger Lösung von der Konzentration 1,5 : 1, (1 Molekül lävulinsaures Kalium auf 2 Moleküle Aethylkaliumsuccinat).
Stromstärke: 2,5 Ampère.
Stromspannung: 20—23 Volt.

Da die Lösung beider Salze große Neigung zeigte, sich in ihre zwei Bestandteile zu scheiden, so wurde während der Elektrolyse durch öfteres Einblasen von Luft immer wieder ein kräftiges Durchmischen bewerkstelligt.

Die Gasanalyse, die in Intervallen von einer halben Stunde ausgeführt wurde, hatte folgende Zahlenwerte ergeben:

CO_2	90,0 %	90,1 %	90,5 %	89,2 %
O	0,3 %	0,2 %	0,5 %	0,7 %
unges. Kohlenwasserstoffe	5,3 %	4,6 %	4,8 %	7,0 %
Gasrest	4,4 %	5,1 %	4,2 %	3,1 %

Im Gasrest ist etwas Kohlenmonoxyd vorhanden, dessen Menge ich aber nicht bestimmte, weil das Gasvolum zu gering war.

Der Elektrolyt, der nach einiger Zeit stark sauer reagierte, wurde jede halbe Stunde neutralisiert. Nach zweistündiger Dauer wurde die Elektrolyse unterbrochen, der Elektrolyt ausgeäthert und darnach noch ein zweites und drittes Mal 1 Stunde elektrolysiert.

Die Gasanalysen zeigen auch hier einen günstigen Verlauf des Prozesses:

CO_2	90,0 %	90,0 %	89,3 %	87,8 %	89,0 %	86,0 %
O	0,5 %	0,7 %	0,6 %	0,9 %	1,0 %	0,9 %
unges. Kohlenwasserstoffe	6,1 %	7,7 %	7,3 %	8,0 %	7,8 %	10,1 %
Gasrest	3,4 %	1,6 %	2,8 %	3,3 %	2,2 %	3,0 %

Die nach jeder Elektrolyse mit Aether extrahierten Elektrolysenprodukte wurden schließlich vereinigt und weil sie noch etwas sauer reagierten mit Natriumbikarbonat gewaschen und hierauf mit Natriumsulfat getrocknet.

Bei der Elektrolyse sind in der Hauptsache jedenfalls folgende Körper entsanden:

1) Adipinsäurediäthylester aus 2 Molekülen Aethylkaliumsuccinat,
2) 2,7-Okandion aus 2 Molekülen lävulinsaurem Kalium und
3) Acetylvaleriansäureäthylester aus 1 Molekül lävulinsauren Kaliums und 1 Molekül Aethyikaliumsuccinat.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Ein Vorversuch erwies die Durchführung einer Trennung der Ketonverbindungen von den anderen Elektrolysenprodukten vermittelst Natriumbisulfit als möglich.

Zu diesem Zwecke wurde das vom Elektrolyten abgehobene Oel mit Aether verdünnt und etwa 1 Stunde lang mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt.

Die ausgeschiedene feste Bisulfitverbindung wurde nun durch Zugabe der nötigen Menge Wassers wieder in Lösung gebracht und die ätherische Schicht von der unterstehenden wässerigen Lösung getrennt; letztere aber vorher noch einige Male ausgeäthert.

Die wässerige Lösung, die den 6-Heptanonsäureester und das 2,7-Oktandion in Form ihrer Bisulfitverbindungen enthielt, wurde mit Natriumkarbonat versetzt und die jetzt wieder freigemachten Ketone mit Aether extrahiert. Aus

der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung hinterblieb nach dem Verjagen des Aethers ein sehr aromatisch esterhaft riechendes Oel, das bei etwa 50 mm Barometerstand im Vacuum fraktioniert wurde.

Es wurden dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

I. Vorlauf 46—145°

II. Hauptmenge 145—160° (sehr konstant bei 152°).

Hinterblieben war ein geringer, bräunlich gefärbter Rückstand.

Der Vorlauf bestand aus einigen Tropfen und war von scharf esterhaftem Geruch.

Die Hauptmenge wurde noch einer zweimaligen Fraktionierung unterworfen bei einem Druck von 50 mm. Das bei 152° aufgefangene Oel lag in einer Menge von 10 gr vor.

Dieser Körper ist nach seiner Reaktion der Ester einer Ketonsäure. Um die letzte daraus zu erhalten, verseifte ich 3 gr des Oeles, indem ich in dessen alkoholische Lösung solange und in der Wärme eine 4prozentige Natriumhydroxydlösung zufließen ließ, bis eine bleibende Rotfärbung des zugesetzten Phenolphtaleïns eintrat darauf wurde der Alkohol verjagt.

Die zurückbleibende Lösung wurde nun mit Wasser verdünnt, eine kleine Menge noch unveränderten Esters mit Aether entfernt und nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure ausgeäthert.

Nach dem Verdunsten des Aethers wurden Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 41° lag, also auch ungefähr auf den der Acetylvaleriansäure stimmte.

Die Säure führte ich zwecks Analyse in ihr Natrium- und Silbersalz über.

Zum Natriumsalz gelangte ich in der Weise, daß ich eine Lösung der Säure in Wasser mit einer Spur Phenolphtaleïn versetzte und eine sehr verdünnte Natriumhydroxydlösung zufließen ließ, bis eben eine schwache Rotfärbung eingetreten war.

Diese Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Das nun erhaltene Natriumsalz hatte ebenso wie das lävulinsaure Natrium die unangenehme Eigenschaft, sehr hykroskopisch zu sein; es gelang mir aber doch durch längeres Stehenlassen dieses Salzes über Calciumchlorid im Vacuum und rasches Abwägen, gute Analysenresultate zu erhalten.

0,1650 gr des Natriumsalzes ergaben nämlich nach dem Abrauchen mit konzentrierten Schwefelsäure 0,0705 gr Dinatriumsulfat, entsprechend 13,84% Natrium, während sich für das Natriumsalz der Acetylvaleriansäure 13,86% berechnen.

Aus der Lösung des Natriumsalzes wurde mit Silbernitrat das Silbersalz als ein weißer Niederschlag gefällt. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Silbersalz ist sehr beständig, erst nach längerem Stehen im Licht nahm seine Farbe einen Stich ins Graue an.

Mit demselben wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0,1317 gr Substanz lieferten 0,1605 gr Kohlendioxyd und 0,0515 gr Wasser und hinterließen einen Rückstand von 0,0562 gr Silber.

Gefundene Werte:	Für Acetylvaleriansäure berechnete Werte:
C = 33,2%	= 33,6%
H = 4,4%	= 4,8%
Ag = 42,68%	= 42,85%

Damit war ein weiterer Beweis erbracht, daß der bei der Elektrolyse aus Aethylkaliumsuccinat und lävulinsaurem Kalium entstandene Ester, der Ester der Acetylvaleriansäure war.

Der bei der Destillation gebliebene braune Rückstand, (in der Menge von 3 gr), war in der Kälte nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt.

Um daraus das vermutete 2,7-Oktandion zu erhalten, wurde der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Petroläther extrahiert. Nach Verdampfen desselben blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das sich bald darauf mit einer Krystallhaut überzog, und fast vollständig erstarrte. Es enthielt aber noch geringe Beimengungen von Estern, zu deren Entfernung folgendermaßen verfahren wurde:

Ich löste die Krystalle in Alkohol und fügte in der Siedehitze solange eine Natriumhydroxydlösung zu, bis eine bleibende Rötung des anwesenden Indikators erfolgte.

Das unveränderte Diketon wurde nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser, durch Aether ausgezogen. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in blätterigen Krystallen, die den Schmelzpunkt von 44° aufwiesen.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß das vorliegende Keton das erwartete 2,7-Oktandion gewesen war.

Von dem in Aether gelösten Elektrolysenprodukt war nach dem Ausziehen der Ketonverbindungen mit Natriumbisulfit eine ätherische Lösung hinterblieben, die vornehmlich den aus dem Estersalz der Bernsteinsäure entstandenen Adipinsäurediäthylester enthalten mußte.

Ich befreite diese Lösung zuerst durch Waschen mit Natriumkarbonat von der darin gelösten schwefligen Säure, trocknete mit Natriumsulfat und trieb den Aether ab.

Das im Kolben verbleibende Oel wurde hierauf im Vacuum fraktioniert.

I. Vorlauf 50—130°
II. Fraktion 130—160°
III. Fraktion 160—190°
IV. Fraktion 190—215°

Im Vorlauf, der nur einige Tropfen bildete, dürfte Acrylsäureäthylester vorliegen, ein Produkt der Elektrolyse des Estersalzes der Bernsteinsäure.

Die Fraktion 130—160° war in größerer Menge entstanden und wurde noch ein zweites und drittes Mal fraktioniert.

Die bei 132° bei einem Druck von 8 mm siedenden Anteile stellten voraussichtlich den Adipinsäurediäthylester vor und wogen fast 20 gr.

Um diesen Ester nun zu charakterisieren, wurden 2 gr davon verseift.

Die erhaltene Säure krystallierte aus Aether in Form weißer Blättchen, welche den charakteristischen Schmelzpunkt von 148° besaßen, der der Adipinsäure zukommt.

Im Elektrolyt selbst prüfte ich noch auf Essigsäure, die aus der Lävulinsäure entstanden sein konnte.

Zu diesem Behuf zerstörte ich die vorhandenen Estersalze, durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge und verjagte den dabei abgespaltenen Alkohol mit Wasserdämpfen aus der Lösung, um die Bildung von Essigsäureäthylester bei der darauffolgenden Operation zu vermeiden.

Hierauf säuerte ich mit Schwefelsäure an und destillierte die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, bis das Destillat fast neutral reagierte. Dasselbe besaß den ausgesprochenen Essigsäuregeruch, wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und daraus durch Eindampfen auf dem Wasserbad das Natriumsalz in fester Form erhalten.

Da dieses essigsaure Salz noch etwas Lävulinsäure (bezw. lävulinsaures Natrium) enthielt, welche bei der lang andauernden Destillation mit übergegangen war, so zersetzte ich es mit syrupöser Phosphorsäure und destillierte die freigemachte Essigsäure abermals über.

Nach der Ueberführung derselben in das Natriumsalz gelang der Nachweis der Essigsäure durch die Kakodylreaktion mit vollkommener Sicherheit.